



# DESENVOLVIMENTO DE ANÁLOGOS DO AZUL DA PRÚSSIA PARA ADSORÇÃO DE CO<sub>2</sub>

Karen Naomi Nakayama

Kalil Cristhian Figueiredo Toledo

Instituto de Química da Universidade de São Paulo

karen.nakayama@usp.br

## Objetivos

Este projeto tem como objetivos: desenvolver compostos análogos ao azul da Prússia, substituindo o Fe<sup>2+</sup> por outros metais de transição e pela adição de um ligante com alta hidrofobicidade, como o BPE; comparar as estruturas de cada composto sintetizado e analisar seus potenciais para a adsorção de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>).

## Métodos e Procedimentos

Para o desenvolvimento da pesquisa, foram sintetizados seis compostos análogos do azul da Prússia: Co[Fe(CN)<sub>6</sub>], Cu[Fe(CN)<sub>6</sub>], Co[Fe(CN)<sub>5</sub>OH<sub>2</sub>], Cu[Fe(CN)<sub>5</sub>OH<sub>2</sub>], CoFe<sub>2</sub>-BPE e CuFe<sub>2</sub>-BPE. Na síntese do M[Fe(CN)<sub>6</sub>] (M = Co ou Cu) foi utilizado o hexacianoferrato (II) de potássio trihidratado, acetato de cobalto ou de cobre e uma solução aquosa de polivinilpirrolidona (PVP) 0,002g/ml.

Para a produção do M[Fe(CN)<sub>5</sub>OH<sub>2</sub>] e do MFe<sub>2</sub>-BPE, ambos foram sintetizados através do pentacianoferrato amoniacal de sódio, acetato do metal escolhido e PVP. No caso do MFe<sub>2</sub>-BPE, além desses reagentes, foi adicionado o 1,2-trans-(4-piridil)eteno (BPE) como ligante, para formar um complexo com

dimensões e poros de diferentes tamanhos em relação ao Azul da Prússia (AP).

Após as sínteses de todos os análogos propostos, os compostos obtidos foram submetidos a seis métodos para caracterizá-los: Difração de Raio-X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), RAMAN, Espectroscopia no Ultravioleta e no Visível (UV-VIS) e Análise Termogravimétrica (TGA).

## Resultados

Nas sínteses do M[Fe(CN)<sub>6</sub>], M[Fe(CN)<sub>5</sub>OH<sub>2</sub>] e do MFe<sub>2</sub>-BPE, as misturas dos reagentes resultaram em suspensões coloridas. Para o Co[Fe(CN)<sub>6</sub>], a suspensão obteve uma coloração acinzentada e, para o Cu[Fe(CN)<sub>6</sub>], uma cor amarronzada. Nesse caso, o polivinilpirrolidona (PVP) não é um reagente, pois ele não participa diretamente da reação e é utilizado como um agente surfactante, para impedir e controlar o crescimento da partícula [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>4-</sup>.<sup>1</sup>

Os complexos Co[Fe(CN)<sub>5</sub>OH<sub>2</sub>] e Cu[Fe(CN)<sub>5</sub>OH<sub>2</sub>] obtiveram uma cor esverdeada e marrom escuro, respectivamente. As suspensões dos análogos CoFe<sub>2</sub>-BPE e

CuFe<sub>2</sub>-BPE, por suas vezes, ambos ficaram com a coloração marrom.

Ao analisar os gráficos obtidos por DRX (Figura 1 e 2), é possível comparar a estrutura e o grau de cristalização dos compostos sintetizados em relação ao azul da Prússia da literatura.

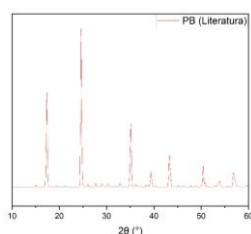


Figura 1: Difratograma do Azul da Prússia da literatura (ICSD #47957).<sup>2</sup>

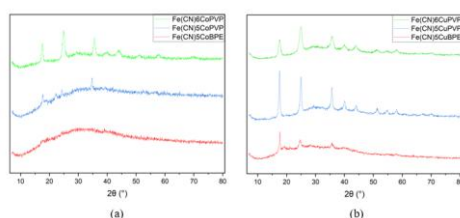


Figura 2: Difratograma dos Análogos do Azul da Prússia sintetizados

Ao comparar os difratogramas dos AAP sintetizados, observa-se que os complexos possuem uma estrutura cristalina similar ao AP da literatura. Entretanto, a substituição do CN<sup>-</sup> por uma molécula de H<sub>2</sub>O e a adição do BPE, resultaram em complexos mais amorfos.

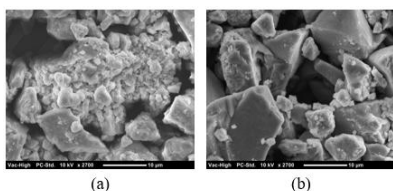


Figura 3: Microscopia Eletrônica de Varredura do complexo (a) Co[Fe(CN)<sub>6</sub>] e (b) Cu[Fe(CN)<sub>6</sub>].

Na análise das imagens geradas pelo MEV, observa-se as morfologias e os tamanhos das partículas de cada complexo.

Nota-se que o Co[Fe(CN)<sub>6</sub>] e Cu[Fe(CN)<sub>6</sub>] (Figura 3) possuem partículas amorfas e aglomerados de partículas tendendo a cubos, forma esperada para o azul da Prússia. Nos outros quatro análogos, foi observado uma elevada presença de partículas amorfas e de poros.

## Conclusões

Os Análogos do Azul da Prússia (AAP) sintetizados são similares ao Azul da Prússia (AP) da literatura. A partir dos dados do DRX e do MEV, conclui-se que os AAP sintetizados possuem certa correspondência com a estrutura do AP. Todos os compostos tenderam a formação de cubos, entretanto, assim como previsto, a substituição do CN<sup>-</sup> por uma molécula de H<sub>2</sub>O e a adição do BPE, resultaram em complexos mais amorfos. Esse aumento da amorfidade é devido ao rompimento da simetria dos polímeros, causado pela adição de H<sub>2</sub>O e do ligante orgânico. Essas diferenças estruturais dos complexos análogos podem permitir com que cada um tenha diferentes desempenhos na adsorção de dióxido de carbono.

## Agradecimentos

Agradeço ao CNPq pelo apoio financeiro e à FAPESP e à CAPES pelo suporte dos equipamentos utilizados nesta pesquisa. Agradeço também ao LQSN pelo suporte técnico e científico disponibilizado ao longo deste trabalho.

## Referências

1. LUO, Y., HONG, Y., SHEN, L. *et al.* Multifunctional Role of Polyvinylpyrrolidone in Pharmaceutical Formulations. *AAPS PharmSciTech* **22**, 34 (2021). Disponível em: <https://doi.org/10.1208/s12249-020-01909-4>. Acesso em: 21 de ago. 2025
2. Chem. Mater. 2022, 34, 11, 5000–5008. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.2c00288>. Acesso em: 21 de ago. 2025